

First Hit☐ **Generate Collection** **Print**

L2: Entry 1 of 3

File: JPAB

Dec 12, 1990

PUB-NO: JP402300288A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02300288 A

TITLE: PHOTOSTABILIZER CONSISTING OF NITROSODIPHENYLAMINE DERIVATIVE AND PRODUCT CONTAINING THE SAME

PUBN-DATE: December 12, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OTAGURO, KUNIIHIKO

HAMADA, EMIKO

TAKAGISHI, YOSHIKAZU

FUJII, TORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAIYO YUDEN CO LTD

APPL-NO: JP01120539

APPL-DATE: May 16, 1989

INT-CL (IPC): C09K 15/20; B41M 5/26; C09B 23/00; C07C 211/56; C07C 255/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a photostabilizer which improves the stability to light of a photodegradable org. substance, especially cyanine coloring matter by using a nitrosodiphenylamine derive. of a specified formula as an active ingredient.

CONSTITUTION: A photostabilizer is obtd. by using a nitrosodiphenylamine deriv. of formula I (wherein R is a lower alkyl, a halogen, nitro, carboxyl, cyano, hydroxyethyl, alkoxy, sulfanilamide or deriv. thereof, or carboxylic acid amide or deriv. thereof) (e.g. a compd. of formula II or III) as an active ingredient. Said photostabilizer can improve the stability to light of a photodegradable org. substance, especially a cyanine coloring matter. An optical recording medium with excellent storing characteristics of a recording layer and recording and reproducing characteristics is obtd. by incorporating said photostabilizer in an optical medium using a thin film of an org. coloring matter as a recording layer.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-300288

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)12月12日
 C 09 K 15/20 7043-4H
 B 41 M 5/26
 C 09 B 23/00 Z 6917-4H
 // C 07 C 211/56 6761-4H
 255/58 7327-4H
 6715-2H B 41 M 5/26 Y
 審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ニトロソジフェニルアミン誘導体からなる光安定化剤及びその利用物

⑮ 特 願 平1-120539

⑯ 出 願 平1(1989)5月16日

⑰ 発 明 者 大 田 黒 国 彦 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑰ 発 明 者 浜 田 恵 美 子 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑰ 発 明 者 高 岸 吉 和 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑰ 発 明 者 藤 井 徹 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑱ 出 願 人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野6丁目16番20号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 丸 岡 政 彦

明 細 書

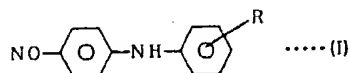
(2) 一般式

1. 発明の名称

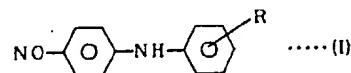
ニトロソジフェニルアミン誘導体からなる
光安定化剤及びその利用物

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(Rは低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシエチル基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルホン酸アミド基及びその誘導体、カルボン酸アミド基及びその誘導体からなる群より選ばれた1つまたは複数の置換基である。)で表わされるニトロソジフェニルアミン誘導体からなる光安定化剤。

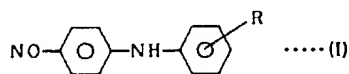


(Rは低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシエチル基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルホン酸アミド基及びその誘導体、カルボン酸アミド基及びその誘導体からなる群より選ばれた1つまたは複数の置換基である。)で表わされるニトロソジフェニルアミン誘導体からなる、光退化性有機物質を光に対して安定化させるための、光安定化剤。

(3) 前記有機物質が色素である請求項2記載の光安定化剤。

(4) 前記色素がシアニン色素である請求項3記載の光安定化剤。

(5) 一般式



(Rは低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、ヒドロキシエチル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシル基、スルホン酸アミド基及びその誘導体、カルボン酸アミド基及びその誘導体からなる群より選ばれた1つまたは複数の置換基である。)で表わされるニトロソジフェニルアミン誘導体からなる光安定化剤を含む光記録媒体。

(6) 前記光記録媒体がシアニン色素を含む記録媒体である請求項5記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は光安定化剤に関し、特に光退化性有機物質の光に対する安定性を改善するための光安定化剤、更に特定的にはシアニン色素の光安定化剤

題となっている。この種の光記録媒体の光劣化防止法としては種々の光安定化剤を添加することが行なわれているが、従来使用されてきた光安定化剤は耐光性及び色素との相溶性が充分でなく、そのため記録層の保存性や記録再生特性も充分満足できるものではなかった。

一方、記録媒体の薄膜形成は通常、蒸着、塗布などの方法によって行なわれるが、塗布による薄膜形成方法は他の方法に比し大面積化、容量性等の点で工業的に有利である。塗布法が採用できるためには全ての記録媒体材料が溶剤に溶解できなければならない。しかし、従来用いられてきた記録媒体材料のうち、有機色素は一般の有機溶剤に比較的良く溶解するものが多いが、光安定化剤は溶解性の悪いものが多く、このため塗布方法により記録媒体用薄膜を形成することは困難であるという欠点があった。

色素に求められる不可欠の特性には染着性および洗濯堅牢度がよいこと、濃度が適度に高いこと、日光堅牢度が高いこと等がある。シアニン色素は

及びその利用に関する。本明細書中で光退化性有機物質とは光の照射により退化、劣化、変化、退色、変色等の変化をする有機物質を総称するが、特にシアニン色素を重要な対象としている。

[従来の技術]

従来から有機色素は繊維やプラスチックの着色や分析用指標(指示薬)、写真用感光剤等に広く用いられてきた。最近では機能性色素として従来と異なった考え方でその利用を図っている。例えば色素レーザー、光エネルギー変換、光記録があげられる。これらのうちいかなる用途に用いられるかにかかわらず、色素にはいくつかの課題がある。

有機色素の薄膜を記録層として用いた光記録媒体もよく知られている。このような光記録媒体に用いられている色素は、光記録媒体の製造後長い時間が経過すると、その間に記録媒体が様々な形態で光にさらされるため、光劣化を起こし色素の持つ記録特性が悪くなるため、このような原因による記録媒体の光劣化を防止することが重要な課

その色相の鮮明なこと、濃度が濃い(分子吸光係数が大きい)ことなどから着目されていたが日光堅牢度が悪いためその用途は限定されていた[堀口、合成染料、p.311(三共出版)]。

日光堅牢度の向上に関する方法としては、長波長域に光吸収を有する金属錯体を添加する方法(特開昭59-215892号、同62-193891号、同62-207688号、同63-199248号、同63-19293号)、酸系による退色を抑制する物質を添加する方法(特開昭59-55705号)、メチン連鎖のなかに環を導入する方法(特開昭62-187088号、同62-196180号、同62-207684号、同63-33477号)等が提案されている。しかしこれらの提案のいずれも問題を十分に解決してはいない。また、金属錯体の添加や色素の構造改良による方法は色素を各種溶剤に溶解しにくくすることが多いという欠点も持っている。

[発明が解決しようとする課題]

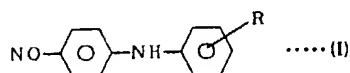
従来行なわれてきた添加剤の使用あるいは色素

構造の改良等による光安定化方法は溶剤特に極性溶剤に対する色素の溶解性を悪くするため、使用方法及び使用量の点から問題の解決に不満足な場合が多かった。そこで色素に対する光安定化効果が良好であるばかりでなく、溶剤に対する溶解性が良く、色素との相溶性が良好で色素の溶解性をも損なわない添加剤として使用できる光安定化剤を開発し、これを各種光劣化反応の防止に役立つ光安定化剤として利用すること、たとえば有機色素特にシアニン色素の光安定化剤として利用すること、又、有機色素を光記録用薄膜として用いる光記録媒体の保存性及記録再生特性を改善するための光安定化剤として提供すること等が本発明の解決しようとする課題である。

〔課題を解決するための手段〕

有機色素は光照射により退色あるいは変色するがその機構は定かでないものが多い。その原因は色素の構造と環境（例えば基質、大気とその汚染物質、湿度、温度など）との相互作用があるからである。色素の光退色機構について記したまとめ

一般式



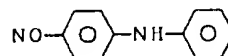
(Rは低級アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシエチル基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルホン酸アミド基及びその誘導体、カルボン酸アミド基及びその誘導体からなる群より選ばれた1つまたは複数の置換基である。)

尚、上記一般式で表わされる化合物からなる本発明の光安定化剤は、同化合物単独の使用で効果があることは言うまでもないが、本発明と同時に達成され本発明と同日に特許出願された発明の名称がそれぞれ「ニトロソアニリン誘導体からなる光安定化剤及びその利用物」、「ニトロソ基を持つフェノール又はナフトールの誘導体からなる光安定化剤及びその利用物」及び「1-ピクリル-2, 2-ジアリールヒドラジル遊離基からなる光安定化剤及びその利用物」の特許出願明細書にお

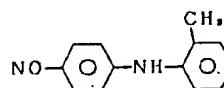
った文献として Charles H. Giles および Robert B. McKayの総説 "The Lightfastness of Dyes, A Review": Textile Research Journal 33 巻 p.527 (1963); 北尾, "機能性色素の化学" p.65 (シーエムシー); 赤松、平島、他, "光化学の利用" p.169 (共立出版) 等があるが、シアニン色素の光退色機構及び光安定化条件については明示されていない。そこで本発明者らは鋭意研究の結果、シアニン色素は光照射により自動酸化でなく光分解(ラジカル分解)し、退色するという仮説を立て、種々のラジカル分解抑制剤または同等の機能を示すと予測される化合物の中からシアニン色素の光安定化に効果のあるものを探索し非常に有効な一連の化合物を見出した。即ち下記の一般式(1)で表わされるニトロソジフェニルアミン誘導体である。これらは溶剤特にメタノール、エタノール、アセトン等の汎用極性溶剤によく溶解し、シアニン色素の好ましい諸特性を損なうことなく溶剤中に共存せしめ得るので、同色素の光安定化剤として使用する上で極めて好都合である。

いて開示された光安定化剤の1種または2種以上と組み合わせて使用することによっても所望の効果を発揮することができ、かつ組み合わせによる特別の不都合は生じないことが確認されている。上記の一般式(1)で表わされる構造を持ち、本発明の実施に特に有利に使用できるニトロソジフェニルアミン誘導体の具体例をいくつか挙げてと次の通りである。

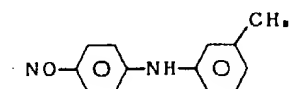
(1) 4-ニトロソジフェニルアミン



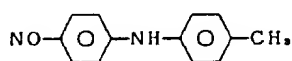
(2) 4-ニトロソ-2'-メチルジフェニルアミン



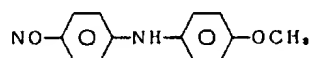
- (3) 4-ニトロソ-3'-メチルジフェニルアミン



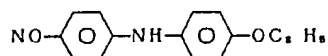
- (4) 4-ニトロソ-4'-メチルジフェニルアミン



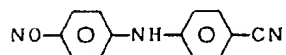
- (5) 4-ニトロソ-4'-メトキシジフェニルアミン



- (6) 4-ニトロソ-4'-エトキシジフェニルアミン



- (11) 4-ニトロソ-4'-シアノジフェニルアミン

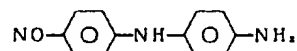


これらの光安定化剤は、光安定化するための有機物質と共に、1種類単独で使用することもできるし、2種類以上組み合わせて使用することもできる。

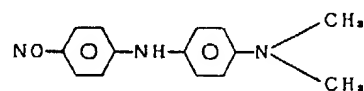
光安定化剤の使用量は通常シアニン色素等の光退化性有機物質1モルに対し0.01~1モルでよいが必要度に応じて増減することができる。好ましくはシアニン色素1モルに対し0.1~1モルである。もっと多く使用することもできるが当然色濃度がうすくなり、用途によっては目的の色濃度が得られない場合も生じ得る。また、使用量が少ない場合には効果が明確でないことがある。

本発明の光安定化剤によって安定化させることのできる光退化性有機物質としては、ポリメチン系色素、トリアリールメタン系色素、ピリウム

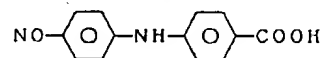
- (7) 4-ニトロソ-4'-アミノジフェニルアミン



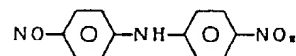
- (8) 4-ニトロソ-4'-ジメチルアミノジフェニルアミン



- (9) 4-ニトロソ-4'-カルボキシジフェニルアミン



- (10) 4-ニトロソ-4'-ニトロジフェニルアミン



系色素、フェナンスレン系色素、テトラデヒドロコリン系色素、トリアリールアミン系色素、スクアリウム系色素、クロコニックメチン系色素、メロシアニン系色素等が例示できる。使用できる特に好ましいシアニン色素としては、インドレニン系シアニン色素、チアゾール系シアニン色素等があり、さらに望ましいシアニン色素としては、インドシカルボシアニンが例示できる。

以下実施例により説明するがこれらは単に例示のために示すものであって、本発明をこれらに限定するためのものではない。実施例においては被着色体としての基質はガラス板又はポリカーボネート(PC)板としたが、勿論他の基質、たとえば繊維、紙、フィルム等を用いる場合も同等の効果を得られる。また溶解する溶剤としてはエタノールの使用例を示した。これは他の極性溶剤も使用できるが、毒性、揮発性、基質に対する侵食性等を考慮に入れるとエタノールが最良であったからである。

[実施例1]

エタノール 100 重量部に、かきまぜながら NK 2421 (株式会社日本感光色素研究所製シアニン色素) 3.0 重量部及び 4-ニトロソジフェニルアミン (前記(1)の化合物) 1.0 重量部を順次投入し、20~30℃の温度で 1 時間攪拌を続けた。次いで東洋濾紙 No. 2 (定性用) を用いて自然濾過を行ない、濾液を用いてガラス板にスピンコート法で塗布した。このようにして均等に塗布したガラス板試片の最大吸収波長 λ_{\max} を測定基準として測定した後、塗布面に上方 20cm の距離からランプ (入江製作所製 DR400T) の光を、前記 λ_{\max} の測定時を起点としてそれぞれ 3 時間、6 時間および 9 時間照射し、上記各所定時間照射後その時点における最大吸収波長 λ_{\max} の測定を行ない、前期測定基準とそれらの測定値とから退色率を算出した。結果を第 1 表に示す。

[実施例 2]

エタノール 100 重量部に、かきまぜながら NK 2421 を 3.0 重量部及び 4-ニトロソジフェニルアミンを 0.1 重量部順次投入し、20~30℃の温

メチルジフェニルアミン (前記(4)の化合物) 0.3 重量部を順次投入し、20~30℃の温度で 1 時間攪拌を続けた。以後の操作は基質として PC 板を用いたこと以外は実施例 1 と全く同様に行なった。結果を第 1 表に示す。

[実施例 4]

エタノール 100 重量部に、かきまぜながら NK 1414 を 3.0 重量部、及び 4-ニトロソ-4'-メトキシジフェニルアミン (前記(5)の化合物) 0.5 重量部を順次投入し、20~30℃の温度で 1 時間攪拌を続けた。以後の操作は実施例 3 と全く同様に行なった。結果を第 1 表に示す。

[実施例 5]

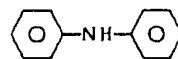
エタノール 100 重量部に、かきまぜながら NK 1414 を 5.0 重量部、及び 4-ニトロソ-4'-メチルジフェニルアミン (前記(4)の化合物) 2.0 重量部を順次投入し、20~30℃の温度で 1 時間攪拌を続けた。以後の操作は実施例 3 と全く同様に行なった。結果を第 1 表に示す。

[実施例 6]

度で 1 時間攪拌を続けた。以後の操作は実施例 1 の場合と全く同様に行ない、退色率を算出した。結果を第 1 表に示す。

[比較例 1]

エタノール 100 重量部に、かきまぜながら NK 2421 を 3.0 重量部及び次の式で表わされる構造を持つジフェニルアミン:



1.0 重量部を順次投入し、20~30℃の温度で 1 時間攪拌を続けた。以後の操作は実施例 1 の場合と全く同様に行ない、退色率を算出した。結果を第 1 表に示す。

[実施例 3]

エタノール 100 重量部に、かきまぜながら NK 1414 (株式会社日本感光色素研究所製シアニン色素) を 3.0 重量部及び 4-ニトロソ-4'-

エタノール 100 重量部に、かきまぜながら NK 3219 (株式会社日本感光色素研究所製シアニン色素) 4.0 重量部及び 4-ニトロソ-4'-カルボキシジフェニルアミン (前記(9)の化合物) 1.0 重量部を順次投入し、20~30℃の温度で 1 時間攪拌を続けた。以後の操作は実施例 3 と全く同様に行なった。結果を第 1 表に示す。

[比較例 2]

エタノール 100 重量部に、かきまぜながら NK 2421 を 3.0 重量部及び PA1006 (三井東圧ファイン株式会社製ニッケル錯体) 0.5 重量部を順次投入し、20~30℃の温度で 1 時間攪拌を続けたが溶解しない色素が多量にあった。以後の操作は実施例 3 と同様に行なった。結果を第 1 表に示す。

[比較例 3]

エタノール 100 重量部に、かきまぜながら NK 2421 を 3.0 重量部投入し、20~30℃の温度で 1 時間攪拌を続けた。ジフェニルアミン誘導体は使用せず、その他の操作は実施例 3 と同様に行な

った。結果を第1表に示す。

〔比較例4〕

エタノール 100重量部に、かきまぜながらNK 1414を 3.0重量部投入し、20～30℃の温度で1時間攪拌を行なった。ジフェニルアミン誘導体は使用せず、その他の操作は実施例3の場合と全く同様に行なった。結果を第1表に示す。

〔比較例5〕

エタノール 100重量部に、かきまぜながらNK 1414を 3.0重量部、及びジフェニルアミンを 1.0重量部順次投入し、20～30℃の温度で1時間攪拌を行なった。その他の操作は実施例3の場合と全く同様に行なった。結果を第1表に示す。

〔比較例6〕

エタノール 100重量部に、かきまぜながらNK 3219を 3.0重量部投入し、20～30℃の温度で1時間攪拌を行なった。ジフェニルアミン誘導体は使用せず、その他の操作は実施例3の場合と全く同様に行なった。結果を第1表に示す。

〔比較例7〕

エタノール 100重量部に、かきまぜながらNK 3219を 3.0重量部、及びジフェニルアミンを 1.0重量部順次投入し、20～30℃の温度で1時間攪拌を行なった。その他の操作は実施例3の場合と全く同様に行なった。結果を第1表に示す。

下記の第1表は各実施例及び各比較例の実験結果を総括した光照射時間と退色率の関係を示すものである。

(以下余白)

第 1 表

	退 色 率		
	3 時 間 照 射	6 時 間 照 射	9 時 間 照 射
実施例 1	5.0 %	6.2 %	7.5 %
実施例 2	7.1	8.7	10.0
実施例 3	6.2	7.1	8.9
実施例 4	4.8	5.9	7.2
実施例 5	2.0	3.1	4.1
実施例 6	4.2	5.8	7.2
比較例 1	24.0	29.7	38.5
比較例 2	15.8	28.0	38.2
比較例 3	25.2	30.1	39.0
比較例 4	25.0	30.3	38.3
比較例 5	24.8	29.8	38.5
比較例 6	17.8	24.5	29.0
比較例 7	17.5	24.0	29.2

〔発明の効果〕

第1表に示す実験結果からわかるようにニトロソジフェニルアミン誘導体の光安定化剤としての使用効果は顕著なものがある。

なおこれらの化合物は有機溶剤特に汎用極性有

機溶剤への溶解性が良いため塗布法による製造が可能であり、量的効果も期待できる(実施例1と2参照)。また、実施例1(ガラス板使用)及び実施例3(プラスチック板使用)の比較から基質の違いによる効果の差は小さく、ニトロソジフェニルアミン誘導体の使用はいずれの場合にも有効であることがわかる。これらの誘導体を有機色素の薄膜を記録層として用いる光記録媒体中に光安定化剤として添加使用することにより記録層の保存性や記録再生特性の優れた光記録媒体が得られる。

特許出願人 太陽誘電株式会社

代理人 弁理士 丸 岡 政 彦